

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-148320

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 34/00	M N W	7242-4 J		
C 0 8 J 5/18	C E R	9267-4 F		
C 0 8 L 23/04	L C L	7107-4 J		
27/06	L E Y	9166-4 J		
45/00	L K B	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-96322	(71)出願人	591249563 ソルヴェイ ベルギー ベー1050 ブリュッセル リュ ー デュ ブランス アルペール 33
(22)出願日	平成4年(1992)4月16日	(72)発明者	デニス ビロー フランス エフ-54000 ナンシー リュ ー カルディナル マティユー 37
(31)優先権主張番号	0 9 1 0 0 3 5 0	(72)発明者	エティアンヌ アンネカール ベルギー ベー3080 テルヴューラン ア ルボレタンラン 38
(32)優先日	1991年4月16日	(72)発明者	クロード フランキーヌ ベルギー ベー1140 ブリュッセル リュ ー デュ ボン バスツール 51-66
(33)優先権主張国	ベルギー (B E)	(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外6名)

(54)【発明の名称】 ポリインドールの調製法、それらを含む導電性配合物及びデバイス及びポリインドールの用途

(57)【要約】

【構成】 本発明は、酸化剤及び溶媒の存在下でインドールを化学的に重合することによりポリインドールを基剤とするポリマーを調製する方法に関する。本発明はまた、このようにして得られたポリインドールを含む配合物及び導電性デバイス及び得られたポリマーの用途に関する。

【効果】 導電率が高く、熱安定性が充分な均質導電性ポリマーが高い転換率で得られる。

ル・クラフツ触媒の存在下で化学的に重合させることにより芳香族ポリマーを調製する方法がベルギー国特許第646,441号に提案されている。この方法により得られるポリマーの導電率は 10^{-10} 乃至 $10^{-0.5}$ S/cmで比較的低い。高い導電率を有するポリマーの製造は、現在まで問題がある。

【0003】

【課題を解決するための手段】導電率が高く、熱安定性が満足な均質導電性ポリマーが高い転換率で得られる、イソペンールの化学的重合によるポリイソペンの調製法が見い出された。このようにして得られたポリイソペンルはまた特別なサイクリンゲ耐性能(cyclability)を有する。更にそれらは使用が容易である。このため、本発明は少くとも一種類の酸化剤及び一種類のイソペンの溶媒を含む反応混合物中でイソペンを化学的に重合させることによりポリイソペンを基剤とするポリマーを調製する方法に関する。

【0004】反応混合物中のイソペンの溶媒としては一種以上の有機溶媒が使用される。通常、使用される有機溶媒は、アルキルハライド、アルコール、エーテル、

ヘブセンのような芳香族化合物、ニトリル又はこれらの化合物の混合物である。好ましくは、アセトニトリル、1乃至10個の炭素原子を含むアルキルハライド、たとえは、ハロゲンが塩素、臭素又は酸素であり、1乃至8個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝鎖状アルキルハライド、又は二種以上のこれらの化合物の混合物が使用される。特に好ましくは、アセトニトリル又は1乃至4個の炭素原子を含む直鎖状アルキルハライドが使用される。非常に好ましくは、アセトニトリル、クロロホルム又はメチレンクロライドが使用される。クロロホルム及びアセトニトリルの場合に良好な結果が得られた。本発明による方法に使用する溶媒の量は、イソペン1g当り2mlより多い。使用する溶媒の量はイソペン1g当り500ml未満である。溶媒の量は一般的にはイソペン1g当り3乃至400ml、通常5乃至200ml、好ましくは10乃至100mlである。

【0005】反応混合物中に使用する酸化剤は有機又は無機の第二鉄塩、有機又は無機の銅塩、過酸化水素、元素の周期律表の第VB、VIB又はVIII族の金属の酸化物又は酸化塩、又はこれらの混合物である。通常、塩化物、硫酸塩又は硝酸塩のような無機第二鉄塩、塩化物、硫酸塩又は硝酸塩のような無機銅塩、又はこれらの混合物が使用される。好ましくは、塩化第二鉄又は塩化第二銅が使用される。無水塩化第二鉄又は無水塩化第二銅を用いた場合に良好な結果が得られた。本発明による方法に使用する酸化剤のイソペンに対するモル比は一般的には1乃至15である。通常、この割合は1.5乃至10であり、好ましくは2乃至6である。

【0006】本発明による方法は水の不在下で実施する

【特許請求の範囲】
【請求項1】イソペンからポリイソペンを基剤とするポリマーを調製する方法において、少くとも一種類の酸化剤及び一種類の溶媒を含む反応混合物中において化学的手段によりイソペンを重合させることを特徴とする方法。
【請求項2】前記反応混合物のpHが酸性の値である請求項1記載の方法。
【請求項3】前記酸化剤が酸の酸化剤から選択されるか又は反応混合物が酸を含む請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】前記反応混合物が水も含む請求項1乃至3のいずれかに記載の方法。
【請求項5】前記使用する溶媒がクロロホルム又はアセトニトリルである請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。
【請求項6】前記使用する酸化剤が無水塩化第二鉄又は無水塩化第二銅である請求項1乃至5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】温度が10乃至25℃である請求項1乃至6のいずれかに記載の方法。
【請求項8】以下の工程：必要量の溶媒及び酸化剤のフラクシオンを密閉容器内で反応器に導入する第一の工程；ポリマーを得るために追加量の溶媒に溶解させたイソペンを攪拌しながら添加する第二の工程；及び得られたポリマーを単離し、洗浄して乾燥させる第三の工程を含む請求項1乃至7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】一種類以上のポリイソペンル及び一種類以上の熱可塑性ポリマーを含む混合物。
【請求項10】請求項9記載の混合物を調製する方法において、請求項1乃至8のいずれかに記載の方法に従って得られたポリマーをポリ塩化ビニル又はポリエチレンのような熱可塑性ポリマーと混合すること、及びこのようにして得られた混合物を混練し、次いで押出すことを特徴とする方法。

【請求項11】請求項1乃至8のいずれかに記載のポリマー又は請求項9記載の混合物を含む導電性フィルム。

【請求項12】請求項1乃至8のいずれかに記載のポリマーの導電性フィルムを形成するための用途。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、イソペンの化学的重合によるポリイソペンを基剤とするポリマーの調製法に関する。本発明はまたそのようにして得られたポリイソペンルを含む導電性混合物及びフィルム及びこれらのポリイソペンルの用途にも関する。

【0002】
【従来技術及び発明が解決しようとする課題】100乃至800℃の温度において塩化第二鉄のようなフリー-

3

ことが可能である。しかしながら、得られるポリマーの導電性を見地から本発明の方法は水を含む反応混合物中で実施するのが有利である。反応混合物に導入される水の量は、一般的にはインドール1 g 当り0.01 ml より多い。反応混合物に導入される水の量は一般的にはインドール1 g 当り20 ml 未満である。通常、インドール1 g 当り0.05 乃至10 ml である。好ましくはインドール1 g 当り0.1 乃至5 ml である。

【0007】一般的には、本発明の方法はpHが酸性の値である反応混合物中で実施される。通常、本発明の方法はpHが3 未満である反応混合物中で実施される。好ましくは、本発明の方法はpHが2 以下である反応混合物中で実施される。本発明による方法は酸の不在下で実施することが可能である。しかしながら、反応混合物に酸を添加することにより、特に使用する酸化剤が酸ではない場合に本発明による方法を促進する。一般的には、酸の酸化剤又は酸が添加されている酸化剤が使用される。従って、酸化剤が塩化第二鉄のような酸の場合には酸を添加する必要はない。通常、使用する酸はHCl、H₂SO₄、H₃PO₄、HClO₄ 又はHNO₃ である。好ましくはHCl 又はH₂SO₄ が使用される。塩酸を用いた場合に最良の結果が得られた。所望のpHを得るために反応混合物に導入される酸の量は、使用する酸化剤の種類及び量、及び使用する酸の種類に依存する。

【0008】本発明の方法は通常、空気、アルゴン又は窒素雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下で実施される。本発明による方法を実施する温度は、本発明による方法の重要なパラメータである。本発明による方法を実施する温度は、大気圧下における場合一般的には-20 乃至90℃、通常0 乃至60℃、好ましくは5 乃至40℃である。10 乃至25℃の場合に最良の結果が得られた。本発明の方法を実施する圧力は一般的には0.1 乃至10 × 10⁵ Pa であり、好ましくは大気圧である。

【0009】本発明による方法は、以下の工程に従って有利に実施しう。第一の工程においては、必要量の溶媒及び酸化剤のフラクションを窒素雰囲気下で反応器に導入する。第二の工程においては、ポリマーを得るために追加量の溶媒に溶解させたインドールを攪拌しながら添加する。第三の工程においては、得られたポリマーを単離し、洗浄して乾燥させる。この方法においては、溶媒に溶解させたインドールを連続してかつ規則的に導入するのが有利である。本発明による方法はまた以下の工程に従っても実施しう。第一の工程においては、必要な量の溶媒に溶解させたインドールを攪拌しながら反応器に導入する。第二の工程においては、ポリマーを得るために追加量の溶媒と酸化剤を窒素雰囲気下で添加する。第三の工程においては、得られたポリマーを単離し、洗浄して乾燥させる。

【0010】必要であれば、水及び／又は酸を、反応器へのインドールの導入前又は導入中に導入する。第三の

4

工程においては、ポリマーを濾過により単離し、水又はアセトニトリル、好ましくは水で洗浄して乾燥させる。本発明による方法は、前述の作業条件を組合せうるいかなる装置又はいかなる反応器でも実施しう。得られるポリインドールは当業者に公知の方法で脱ドーピングしう。これらの脱ドーピングしたポリマーは、特にテトラヒドロフランのような溶媒に容易に溶解し、ガラス、ポリマー、金属、生地、プラスチック材料及び金属処理ガラスのような多様な支持体上に0.2 乃至数十ミクロンの厚さの非常に薄い層として付着しう。得られる導電性フィルムは付着性で、均質性で非常に導電性である。得られるポリインドールはまた容易に多様なポリマー樹脂中に分散させることができ、容易に使用しう。実際に、ポリインドール及びそれらのポリ塩化ビニル又はポリエチレンのような熱可塑性ポリマーとの混合物は複合材料シート又は製品を得るために混練されて箔押しされてもよい。これらの複合材料のシート又は製品は機械的強度が良好で、均質性で、平滑でかつ剛性である。これらの複合材料シート又は製品は、特に電磁シールドの製造中に使用しう。複合材料のシート又は製品には、ガラス繊維、カーボンブラック、炭酸カルシウム又は金属粒子のような多様な充填剤を充填しう。

【0011】従って、本発明はまた、一種以上のポリインドール及び一種以上の熱可塑性ポリマーを含む配合物、並びにこれらの配合物を含む導電性デバイスにも関する。良好な結果が得られる熱可塑性ポリマーはポリ塩化ビニル及びポリエチレンである。これらの配合物は、一種以上のポリインドールを一種以上の熱可塑性ポリマーと混合することにより得られる。本発明によるポリインドール及びポリインドールを含む配合物は、導電率、電磁吸収及び伝熱性のために使用されう。特に導電性デバイスの製造に使用されう。本発明によるポリインドールは、非常に驚くべき性質の組合せを有する。それらの性質は、主として、酸化状態及び還元状態間のレドックスサイクルの例外的な可逆性及び安定性；驚くべきサイクリング耐性能(cyclability)；電磁線の範囲内の有意量の吸収；及びエレクトロクロミック材料として使用するのに価値のある経済的な、ポテンシャルの変化の低いスペクトル特性の変化である。これらの驚くべきポリマーの性質のために、これらのポリマーは、導電性デバイスの製造に特に使用しう。導電性デバイスの原理はこれらの性質に基づき、導電性デバイスは本発明の主題である。

【0012】以下は、本発明によるポリインドールを含む導電性デバイスの非限定例として言及しう。電極；電磁シールド；及び充電及び放電中にデバイスの陽極（又は陰極）上に付着したポリマーフィルムの酸化及び還元サイクル中に示される、前記ポリマーの光学的スペクトルのそれらの電気化学的狀態に依存した変化に基づくエレクトロクロミックデバイス。そのようなエレクト

ラス又は1000Åの金が付着したガラスで寸法は14cm×8cm)に得られた溶液を被覆した。このようにして被覆したプレートとプレート回転器上で遠心分離した(250回/分で1分間)。次いで約1335Paの圧力下20℃において10分間乾燥させた。非常に一様で均質な厚さ0.5μm程度のポリイソブレン層が得られた。

このようにして得られた、金及びポリイソブレンで被覆されたプレート1cm²を電極として用いた。指示電極は白金電線であり参照電極はKCl飽和カロメル電極(SCSE)であった。電解質はLiClO₄の水溶液(0.3M)であった。約25mlの電解質を用いた。ポリイソブレンにSCEに対して-0.28乃至-0.87V間のレドックス循環を実施した。ポリイソブレンの電気化学的性質はPARモデル173ポテシオスタットを用いて記録されたサクリックポルタングラム及び記録された強度ピークから決定した。

【0015】(実施例3)180mlのアセトニトリル及び10.3gの無水CuCl₂(0.076モル)を窒素雰囲気下周囲温度において実施例1に記載したものと同一反応器に導入した。次いで計量シリレンジに2mlの脱イソ及び脱気した水を充填し、コックを有する溜めに20mlのアセトニトリル及び3.6gの脱気したイソブレン(0.03モル)を充填した。シリレンジにより水を、コックを有する溜めによりアセトニトリル及びイソブレンを10分間にわたって平行して丸底フラスコに導入した。CuCl₂のイソブレンに対するモル比は2.5であった。次いで丸底フラスコを攪拌しながら20℃に5時間保持した。反応混合物のpHは2であった。反

応混合物のpHは2であった。次いで生成物を空气中20℃において濾過した。得られた生成物を20℃において100mlの水で4回洗浄し、次いで2670Paの真空下20℃において一昼夜乾燥させた。2.4gの褐色粉末が得られた。この粉末を19.6×10⁷Paの圧力下20℃において数分間プレスした。得られた小さなプレートにおいて導電率は2×10⁻²S/cmであった。得られたプレートに用いていないポリイソブレンの使用したモノマーに対する割合として計算した転化率は約60%であった。

【0016】(実施例4)ポリエチレン(20℃における密度が0.950g/cm³でHLM1(高荷重メルトインデックス)が10g/10分のELTE×B5920という商標名で市販されているポリエチレン)を、実施例1で得られたポリイソブレンと表1に示す割合で混合した。各混合物を150℃において3分間粉砕し、次いでプレスに導入して9.8×10⁷Paの圧力下150℃において1分間型押しした。得られたシートの導電率を表1に示した。シートは導電性で、均質性、平滑かつ剛性であった。

【表1】

シート

導電率 S/cm

ロクロミクシチバスの例は、チイソブレンスクリーン、オプトエレクトロニクスデバイス及び光学記憶装置及び整流子である。本発明を以下の実施例により説明す

【0013】

【実施例1】

(実施例1)使用した反応器は4口の500ml丸底フラスコであった。第一の口には三方コックが設けられ、第二の口には温度計が、第三の口にはコックを有し上部に三方コックを有する250mlの溜めが、第四の口には50mlの計量シリレンジに結合している針を挿入する隔膜が設けられていた。攪拌器を具備するこの丸底フラスコをサーモスタットを具備する浴中に置き、真空下に3回おくと及び純粋で乾燥した窒素で3回洗浄することを含むサイクルをバージした。予め窒素で脱気した180mlのクロロホルムを、窒素雰囲気下15℃に保持されているこの丸底フラスコに導入した。次いで25gの無水塩化第二鉄を攪拌しながら添加した。次いで計量シリレンジに5mlの脱イソ及び脱気した水を充填し、コックを有する溜めに20mlのクロロホルム及び3.6gの脱気したイソブレンを充填した。次いで、シリレンジにより水を、コックを有する溜めによりクロロホルム及びイソブレンを10分間にわたって平行して丸底フラスコに導入した。塩化第二鉄のイソブレンに対するモル比は5であった。次いで丸底フラスコを攪拌しながら15℃に5時間保持した。反応混合物のpHは1であった。次いで50mlの水を、15℃に保持されている丸底フラスコに45分間にわたって導入した。この工程で懸濁液の形で得られた生成物を空气中20℃において濾過した。得られた生成物を20℃において100mlの水で4回洗浄し、次いで2670Paの真空下20℃において一昼夜乾燥させ

た。3.75gの褐色粉末が得られた。この粉末を19.6×10⁷Paの圧力下20℃において数分間プレスした。得られた小さなプレートの導電率は1.5×10⁻¹S/cmであった。得られたプレートに用いていないポリイソブレンの使用したモノマーに対する割合として計算した転化率は約90%であった。

【0014】(実施例2)実施例1において濾過した後、に得られた生成物を20℃において100mlの水で2回洗浄し、次いで250mlのNaOHで30分間処理した。次いで生成物を200mlの水で3回洗浄した。洗浄した生成物を空气中20℃において濾過し、次いで2670Paの真空下20℃において一昼夜乾燥させた。脱フービソブレンが得られた。この粉末を4gを100mlのナトリウムプロパレン中に溶解させた。溶液を周囲温度において1時間攪拌した。次いで溶液を10分間10,000回/分の速度で遠心分離した。次いで導電性ガラスのプレート(ITO(酸化錫インジウム)ガ

重量比

ポリイソブレン ポリエチレン

7

70	30
50	50
30	70
10	90

【0017】

【図面の簡単な説明】

【図1】電気化学系の初期サイクリックボルタングラムを示す。始動は数回の予備的な活性化を必要とした。走査速度は20mV/Sである。

【図2】120,000回後に得られたボルタングラムを示す。走査速度は20mV/Sである。これらのサイクルの主な特性が保持されている。転化ポテンシャルは40

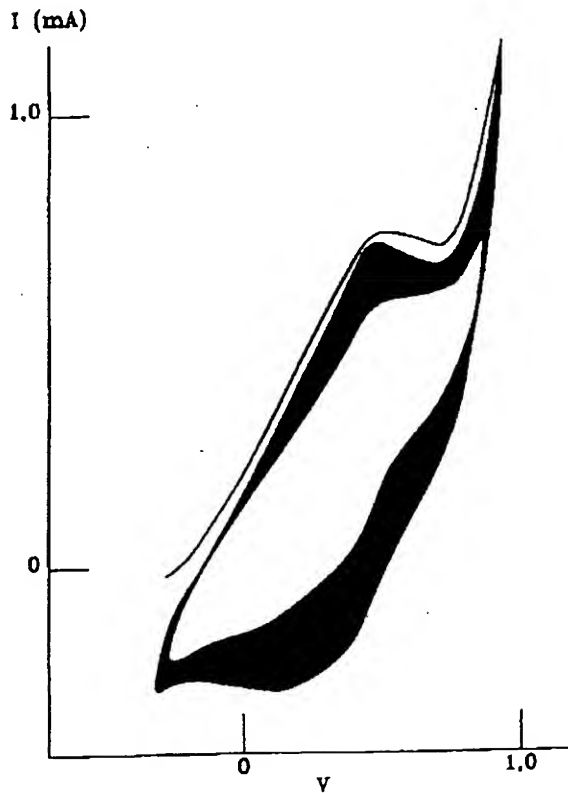
8

0.6×10^{-2}
1×10^{-3}
2×10^{-4}
1×10^{-4}

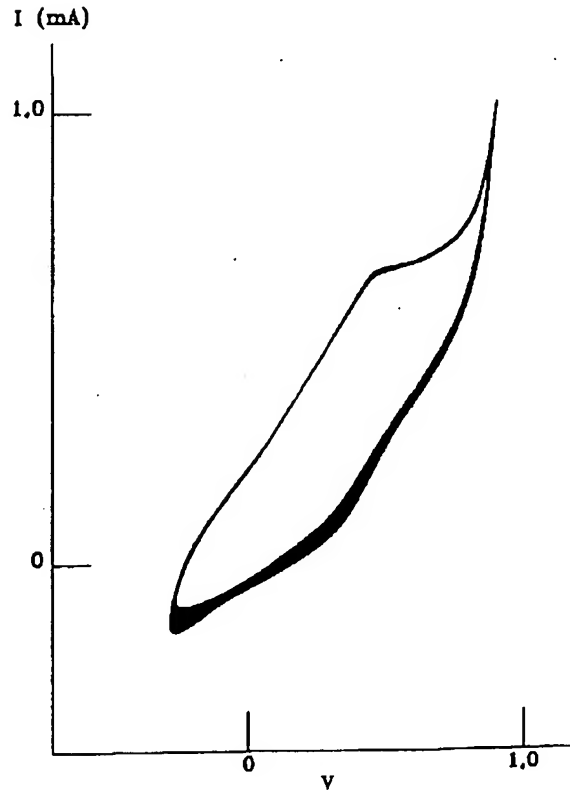
0mVに近い。陽極及び陰極ピーク（約195mV）が近接。

【図3】250,000回終了時に20mV/Sにおいて記録されたボルタングラムを示す。サイクル速度は120,000及び250,000サイクル間に500mV/Sに上昇させた。横座標の単位はボルト（SCEに対するボルトで示される電圧）であり、縦座標の単位はミリアンペア（mAで示される電流）である。

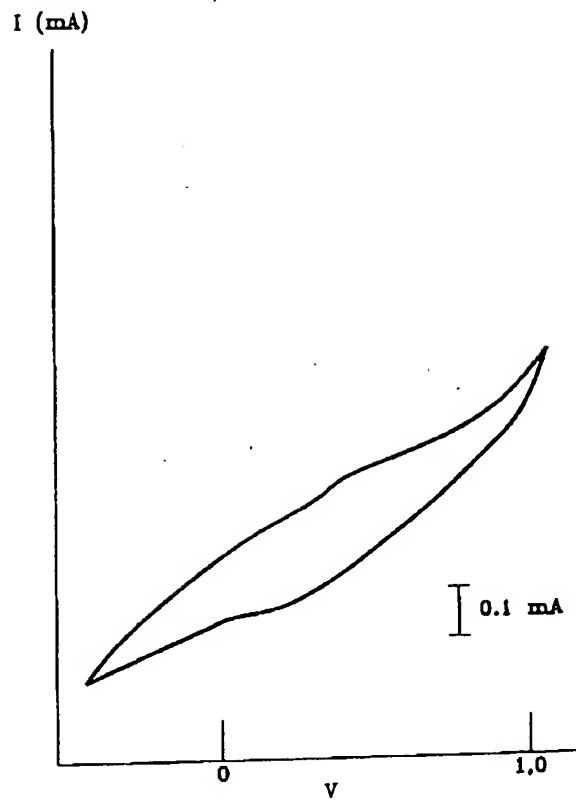
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

// C 0 8 L 45:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7921-4 J

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
- (11) Publication number: 05148320 A
- (43) Date of publication: 06.15.93
- (51) Int. Cl C08F 34/00
- (21) Application number: 0496322
- (22) Date of filing: 04.16.92
- (31) Priority data: 09100350

04.16.91

Belgium (BE)

(71) Applicant:

(72) Inventors:

(54) METHOD OF PREPARING POLYINDOLE, CONDUCTIVE MIXTURE AND
DEVICE CONTAINING THE SAME, AND THE USE OF POLYINDOLE

(57) Abstract:

CONSTITUTION: The present invention relates to a method of chemically polymerizing indole in the presence of an oxidizing agent and a solvent to prepare a polymer that contains polyindole as its substrate. The present invention also relates to a mixture and conductive device that contains the thus-obtained polyindole, and the use of the resultant polymer.

EFFECT: A homogeneous conductive polymer with high conductivity and sufficient thermal stability can be obtained at high conversion efficiency.